

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000563

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-020997  
Filing date: 29 January 2004 (29.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

21. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    1 月 2 9 日  
Date of Application:

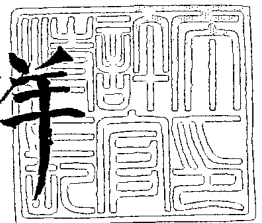
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 4 - 0 2 0 9 9 7 ]

出      願      人                      株式会社カネカ  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月    3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B040013  
【提出日】 平成16年 1月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08J 3/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 3 7 3 - 2  
    【氏名】 吉見 智之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 3 2 - 4 0 6  
    【氏名】 小原 功一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県姫路市御立中 2 - 1 2 - 2 5 - 6  
    【氏名】 古川 直樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

イソブチレン系重合体を含有する溶液から、  
工程（１）該溶液に、界面活性剤、及び水を加え、攪拌により液-液分散させながら、加熱により溶媒を除去する工程、引き続いて  
工程（２）スチームストリッピングにより、残存溶媒および残存モノマーを除去する工程、  
により樹脂粉粒体を得るにあたって、スチームストリッピングを 150℃以上、180℃未満の温度で実施することを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

**【請求項 2】**

工程（１）に使用される界面活性剤が、溶媒と水との共沸点以上の曇点を有する非イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

**【請求項 3】**

工程（１）の溶媒除去温度が、70℃以上、130℃未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

**【請求項 4】**

工程（２）によって得られた樹脂粉粒体を含有する水溶液から、濾過、遠心分離又は沈降分離法を用いて樹脂粉粒体を分離した後、乾燥する工程（３）において、脱揮機構を有する押出機により乾燥させることでペレット状とすることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

**【請求項 5】**

イソブチレン系重合体が、  
（Ａ）イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと、  
（Ｂ）芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロック、  
からなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

**【請求項 6】**

イソブチレン系重合体を含有する溶液の溶媒が、炭素数 3～8 の 1 級及び／又は 2 級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】イソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、イソブチレン系重合体を含有する溶液から、残存溶媒および残存モノマーを除去することにより樹脂粉粒体を得る、イソブチレン系樹脂粉粒体を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

イソブチレンとスチレン等の芳香族ビニル系単量体とをカチオン重合することにより、イソブチレンを主成分とする重合体ブロックと芳香族ビニル系単量体を主成分とする重合体ブロックからなるイソブチレン系重合体の製造法については、例えば、米国特許第4946899号（特許文献1）明細書に、塩化メチルとメチルシクロヘキサンを組み合わせた混合溶媒中での製造方法が開示されている。

## 【0003】

また特公平7-59601号公報（特許文献2）にも、塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、イソブチレン重合体ブロックとスチレン重合体ブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法が開示されている。

## 【0004】

一般に、ゴム状重合体の回収方法には、薄膜蒸発機や押出機による溶媒除去後水中カット方式でペレット化する方法やスチームストリッピングによって粉粒体化する方法が採用されているケースが多い。

## 【0005】

熱可塑性を示す重合体と溶媒からなる重合体溶液からの溶媒の除去方法については、例えば特開平8-041123号公報（特許文献3）に、単軸の薄膜蒸発機を用いることによりスチレンアクリル共重合体の残存溶媒を樹脂の熱的、機械的劣化を引き起こさずに1,000ppm以下にする方法が提案されている。しかしながらこの方法を本発明で用いるイソブチレン系ブロック共重合体に適用すると、樹脂を熔融状態にして溶媒を蒸発させるために、樹脂の熱的、機械的劣化による着色などの問題が生じる。

## 【0006】

また、特開2002-161109号公報（特許文献4）に、イソブチレン系ブロック共重合体の溶媒蒸発に二軸押出機を用いた溶媒除去方法が提案されており、ペレットでの供給が可能となっているが、最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存溶媒を1,000ppm以下、残存モノマーを1ppm以下にするには設備が高価になり必ずしも有利な方法ではない。

## 【0007】

さらに、スチームストリッピング法による残存溶媒および残存モノマーの除去については、例えば水添エラストマーを例に挙げると、特開平1-056712号公報（特許文献5）に、110℃以上では粗粒化することや、特開平8-301929号公報（特許文献6）に、150℃を超えると着色および物性低下を招くことが示されるなど、製品に悪影響を及ぼすことが示されている。

## 【0008】

さらに、イソブチレン系重合体を食品包装用途、医療用途に使用するためには、以上に挙げた製造方法では粉粒体化工程以降、特に乾燥工程にて残存溶媒および残存モノマーを除去せざるを得ず、特にペレット化する際には、押出機の手前に乾燥機を導入せざるを得ない。加えて溶媒及びモノマーの回収設備が必要となっていた。特にモノマーであるスチレンの除去については、その沸点の高さからベント付き押出機で処理する際に水分の蒸発より律速となり設備費が高価になってしまうため有利とはいえない。

## 【0009】

このようにイソブチレン系重合体から樹脂粉粒体を製造するにあたっての諸問題を解決

し、残存溶媒、残存モノマーの低い製品を安定的に生産する製造プロセスの開発が望まれていた。

【特許文献1】 米国特許第 4 9 4 6 8 9 9 号

【特許文献2】 特公平 7-59601 号公報

【特許文献3】 特開平 8-041123 号公報

【特許文献4】 特開 2002-161109 号公報

【特許文献5】 特開平 1-056712 号公報

【特許文献6】 特開平 8-301929 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記現状に鑑み、残存溶媒および残存モノマーの極めて少ないイソブチレン系重合体の樹脂粉粒体を安定的に製造できる方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、イソブチレン系重合体溶液から溶媒を除去することにより樹脂粉粒体を製造する方法であって、イソブチレン系重合体を含有する溶液から、工程（1）該溶液に、界面活性剤、及び水を加え、攪拌により液-液分散させながら、加熱により溶媒を除去する工程、引き続き工程（2）スチームストリッピングにより、残存溶媒および残存モノマーを除去する工程、により樹脂粉粒体を得るにあたって、スチームストリッピングを 150℃以上、180℃未満の温度で実施することを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、工程（1）に使用される界面活性剤が、溶媒と水との共沸点以上の曇点を有する非イオン界面活性剤であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。

【0013】

好ましい実施態様としては、工程（1）の溶媒除去温度が、70℃以上、130℃未満であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。

【0014】

好ましい実施態様としては、工程（2）によって得られた樹脂粉粒体を含有する水溶液から、濾過、遠心分離又は沈降分離法を用いて樹脂粉粒体を分離した後、乾燥する工程（3）において、脱揮機構を有する押出機により乾燥させることでペレット状とすることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

【0015】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体が、（A）イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと、（B）芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロック、からなるブロック共重合体であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。

【0016】

好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体を含有する溶液の溶媒が、炭素数 3～8 の 1 級及び／又は 2 級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明によると、イソブチレン系重合体に含有される残存溶媒及び残存モノマーを低減した樹脂粉粒体を品質劣化なく得ることができる。さらに、それに続く脱水および乾燥製品化工程の簡素化が期待できる上に、溶媒およびモノマーの回収設備が不要となることで、設備費削減が可能となる。

## 【0018】

さらに、150℃以上の温度でもイソブチレン系重合体は主鎖が酸化等の劣化を受けず、従来の熱可塑性エラストマーでは温度の制約で成し得なかった低残存溶媒および低残存モノマー製品の供給が可能となる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

本発明のイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックを含む重合体であれば特に限定はないが、(A) イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと (B) 芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロックからなるものが好ましく、具体的には、イソブチレンと芳香族ビニル系単量体などの単量体をルイス酸触媒の存在下で開始剤と共にカチオン重合して得られるものが好適に使用できる。

## 【0020】

(A) のイソブチレンを主体として構成される重合体ブロックは、通常、イソブチレン単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する重合体ブロックである。また、(B) の芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロックは、通常、芳香族ビニル系単量体単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する重合体ブロックである。

## 【0021】

芳香族ビニル系単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、コストの面から、スチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン又はこれらの混合物が特に好ましい。

## 【0022】

本発明におけるルイス酸触媒は、カチオン重合に使用できるものであれば特に限定されず、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 等のハロゲン化金属を挙げることができ、なかでも四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) が好ましい。

## 【0023】

上記カチオン重合において用いられる重合溶媒としては特に限定されず、ハロゲン化炭化水素からなる溶媒、非ハロゲン系の溶媒又はこれらの混合物を用いることができる。好ましくは、炭素数3～8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒である。

## 【0024】

上記炭素数3～8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素としては特に限定されず、塩化メチル、塩化メチレン、1-クロロブタン、クロロベンゼンなどを挙げることができる。この中でも、イソブチレン系重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好適である。

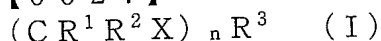
## 【0025】

また、上記脂肪族及び／又は芳香族系炭化水素としては特に限定されず、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン等が挙げられる。メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びトルエンからなる群より選ばれる1種以上が特に好ましい。

## 【0026】

なお、カチオン重合の際に用いる開始剤としては、下記式 (I) で表される化合物を用いるのが好ましい。

## 【0027】



[式中、Xは、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルコキシ基若しくはアシロキシ基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～6の1価炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよい。R<sup>3</sup>は多価芳香族炭化水素基又は

多価脂肪族炭化水素基を表す。nは1～6の自然数を示す。]

上記一般式(I)の化合物の具体例としては、1, 4-ビス( $\alpha$ -クロロイソプロピル)ベンゼン [ $C_6H_4(C(CH_3)_2C1)_2$ ] が挙げられる[なお、1, 4-ビス( $\alpha$ -クロロイソプロピル)ベンゼンはジクミルクロライドとも呼ばれる]。

#### 【0028】

イソブチレン系重合体の重合に際しては、更に必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。このような化合物として、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、又は、金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。

#### 【0029】

実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下、例えば-100℃以上0℃未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は-80℃～-30℃である。

#### 【0030】

またイソブチレン系重合体の数平均分子量にも特に制限はないが、流動性、加工性、物性等の面から、30000～500000であることが好ましく、50000～400000であることが特に好ましい。

#### 【0031】

重合後のイソブチレン系重合体を含有する重合体溶液は、水またはアルカリ水と接触させて、触媒を失活して反応を停止させた後、引き続き水洗を行い、触媒残査や金属イオンを抽出、除去して、精製ドープを得ることができる。

#### 【0032】

失活及び水洗温度は特に制限されるものではないが、常温～100℃の範囲が好ましい。また、失活及び水洗に使用する水量は、特に限定されるものではないが、重合体溶液に対する水の体積比が1/10～10の範囲が好ましい。

#### 【0033】

このようにして得られた精製重合体溶液は、引き続き、以下に記載する粉粒体化工工程(1)に供される(クラム化工とも呼ばれる)。重合体溶液中の樹脂濃度は、必要に応じて重合に使用した溶媒を加え、10～60重量%として粉粒体化することが望ましい。ドープ濃度が低い場合には、フラッシュ蒸発、薄膜式蒸発、攪拌槽、濡れ壁式等の蒸発機を単独あるいは複数用いることにより所望濃度に調整することができる。また、重合体溶液濃度が高い場合には、溶剤を希釈することにより所望濃度に調整することができる。

#### 【0034】

このようにして得られた精製重合体溶液、すなわち触媒を失活、除去したイソブチレン系重合体を含有する重合終了後の溶液に、界面活性剤、及び水を加え、攪拌により液-液分散させながら、加熱により溶媒を除去する工程(1)により樹脂粉粒体を得ることができる。加える水の量は、特に制限はないが、液-液分散のしやすさ等から重合体溶液に対し、0.5～4倍の容積として加えるのが好ましい。

#### 【0035】

界面活性剤としては特に制限はないが、非イオン界面活性剤が好ましく使用できる。界面活性剤としては、70℃以上の高温下で重合体溶液を安定した液-液分散させる必要があるため、溶媒と水との共沸点以上の曇点を有する非イオン界面活性剤を使用するのが好ましい。具体例としては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタンエステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、クエン酸モノ(ジ又はトリ)ステアリンエステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチレン)脂肪アミン、脂肪酸とジエタノールとの縮合生成物、ポ



リオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、あるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。加える界面活性剤の量は、特に制限はないが、重合体に対し0.05重量部から5重量部が好ましい。0.05重量部以下では界面活性剤としての特性が十分発揮できず、粒子が形成されない。また、5重量部を超えると重量体の物性低下、粉粒体化における泡立ちの問題が顕著になり好ましくない。

#### 【0036】

本発明で精製重合体溶液と水を界面活性剤存在下で液-液分散させ、引き続き、加熱による溶媒の除去を行う工程(1)により、粉粒体が良好に形成される。攪拌による液-液分散、及び溶媒除去に用いられる装置としては攪拌機を備えた容器が好適に用いられる。攪拌翼の形状には特に制約はなく、スクリー翼、プロペラ翼、アンカー翼、パドル翼、傾斜パドル翼、タービン翼、大型格子翼等の任意の翼を使用することができる。これらは、同一の攪拌槽を用いて液-液分散操作と溶媒除去操作を行うこともできるし、予め液-液分散操作を実施して分散液を形成させた後に引き続き溶媒除去を複数の攪拌槽を用いて行うこともできる。

#### 【0037】

工程(1)の液温度は、特に限定されないが、溶媒の共沸点以上であることが好ましい。ただし溶媒の共沸点以下でも容器内を減圧下にすれば容易に溶媒を除去することができる。具体的には、70℃以上、130℃未満が好ましく、80℃以上、110℃未満がさらに好ましい。70℃以下であると、溶剤除去速度が低下し生産効率の面で好ましくない。また130℃以上であると非イオン界面活性剤の働きがなくなり安定した液-液分散系を形成できない。

#### 【0038】

得られた樹脂粉粒体を含む水溶液は、引き続きスチームを通気させるスチームストリッピング操作による工程(2)を経ることにより、残留する溶媒をさらに除去することができる。スチームストリッピングに用いる容器は蒸気を導入する配管が接続されていればよく、懸濁及び溶媒除去操作と同様に攪拌容器に蒸気を導入する方法が好適に使用される。また、スチームストリッピングの操作は、溶媒除去に引き続き同一の槽で蒸気を通気し実施することもできるし、別途ストリッピング槽を設けて引き続き実施することもできる。また、連続方式として、通気攪拌槽を1槽以上連結させる場合や、棚段方式で蒸気と樹脂スラリーを接触させることによりストリッピングを行うこともできる。

#### 【0039】

工程(2)の液温度は、残存溶媒および残存モノマーを低減するためには、150℃以上、180℃未満の温度が好ましく、さらに150℃以上170℃未満がさらに好ましい。150℃未満であると、溶媒および残存モノマー除去速度が低下し生産効率の面で好ましくない。また180℃以上であると樹脂間および樹脂と槽内壁への融着が懸念され、製品の粉体特性、生産効率の面で好ましくない。従来の主鎖に二重結合を有するSBS等の熱可塑性エラストマーは、150℃以上の温度でストリッピングを実施することは不可能であった。すなわち150℃以上の温度では、主鎖に二重結合が存在するため、酸化劣化を受け品質が大きく低下してしまう。そのため150℃未満の温度でストリッピングを実施せざるを得ず、最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存溶媒を1,000ppm以下、残存モノマーを1ppm以下にすることは実質上困難であった。さらには水添されたSEBS等の水添熱可塑性エラストマーにおいても主鎖に一部二重結合が残存しているため、同様に酸化劣化を受けてしまう。一方本発明に使用されるイソブチレン系重合体は、本質的に主鎖に二重結合をもたず、150℃以上の温度であっても主鎖の酸化等の劣化を受けず、品質の劣化がなく、最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存溶媒を1,000ppm以下、残存モノマーを1ppm以下の低残存溶媒および低残存モノマー製品の供給が可能となる。

#### 【0040】

スチームストリッピング後の樹脂粉粒体を含む水溶液は、以下説明する工程(3)により、脱水、乾燥される。樹脂粉粒体を含む水溶液から樹脂粉粒体を回収するためには、各

種濾過機、遠心分離機などによる脱水操作を用いることができる。本操作による脱水後の樹脂粉粒体の含水率は、特に制限されるものではないが、10～50重量%とすることが、乾燥あるいはペレット化でのエネルギー効率の点で有効である。

#### 【0041】

得られた含水樹脂粉粒体は、脱揮機構を有する押出機を用いて樹脂ペレットとして製品化することができる。脱揮機構を有する押出機としては、ベント機構を有する単軸、二軸押出機を用いることができ、特に、二軸押出機が脱溶媒、脱モノマー効率の点から好適に使用される。押出機より排出される樹脂は、ストランドカット、水中カット、ホットカット方式等により最終製品とすることもできる。

#### 【0042】

本発明のイソブチレン系樹脂粉粒体は、残存溶媒、及び残存モノマーが少ないため、残存溶媒や残存モノマーが問題となる用途に適しており、特にキャップシールなどの食品包装用途、その他医療用途に好適に使用される。

#### 【実施例】

#### 【0043】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0044】

本実施例に示すブロック共重合体の分子量および引張強度は以下に示す方法で測定した。

#### 【0045】

分子量: Waters社製GPCシステム(カラム: 昭和電工(株)製Shodex K-804(ポリスチレンゲル)、移動相: クロロホルム)。数平均分子量はポリスチレン換算で表記した。

#### 【0046】

引張強度の値は、2mm厚プレスシートをダンベル3号型に打ち抜いてJISK6251に準拠した引張試験を行い求めた。

#### 【0047】

樹脂中の残存溶媒量、残存モノマー量は、ガスクロマトグラフィー(GC、沸点カラム)により、樹脂中に残存する有機物として測定されるもののうち1-クロロブタン、ヘキサンの総量として求めた。

#### 【0048】

さらに樹脂中の残存溶媒量、残存モノマー量が20ppmを下回る場合は、GC-MSにより測定した。

#### 【0049】

##### (製造例)

攪拌機付き20L反応容器に、1-クロロブタン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)3.70kg、ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)1.92kg、p-ジメチルクロライド2.90gを加えた。反応容器を-70℃に冷却した後、N,N-ジメチルアセトアミド2.18g、イソブチレン844gを添加した。さらに四塩化チタン85gを加えて重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら2時間反応させた。次いで反応溶液にスチレン408gを添加し、さらに30分間反応を続け、重合体溶液を得た。

#### 【0050】

得られた重合体溶液を大量の水中へあけて反応を停止させた。反応停止後、分液ロートで重合体溶液相と水相を分離した。同様の方法で重合体溶液相の水洗を2回行った後、水層が中性になっているのを確認してから重合体溶液相を払い出し、重合体溶液を得た。

#### 【0051】

GPC分析を行ったところ、数平均分子量が100,000、分子量分布が1.14であった。また、引張強度を測定した結果、18.8MPaであった。

## 【0052】

## (実施例1)

図1に示すような、槽容積50リットル、内径30cmの耐圧攪拌装置に、純水12.5リットルおよび製造例で得た重合体溶液12.5リットルを仕込み、非イオン界面活性剤（ポリエチレングリコールモノステアレート）を5.1g添加し密閉した。攪拌翼には翼径15cmの2段4枚傾斜パドルを用いて、400rpmで攪拌しながらジャケットで昇温した。

## 【0053】

攪拌槽内温が90℃に到達した時点で溶媒ガスを耐圧攪拌装置に付設したコンデンサに導入し、逐次溶媒を回収した。発泡に注意しながら内圧を加減し、内圧が常圧まで低下かつ攪拌槽内温が95℃となった時点で加温および溶媒蒸発を停止した。内温が室温まで低下するのを待って攪拌を停止し、攪拌槽内に生成した樹脂スラリーを回収した。回収した樹脂スラリー中の粉粒体は1~2mmの粒径を持つ良好な粒子であった。このとき樹脂中の残存溶媒量は43,000ppmであり、残存モノマー量はスチレンのみで3,000ppmであった。回収した樹脂スラリーを再度攪拌槽に戻し、密閉してスチームストリップングを行った。ストリップング条件は152℃を60分間維持しながら攪拌槽下部より吹き込む方法を採用した。樹脂スラリーは再度降温し回収して樹脂中の残存溶媒量を測定したところ140ppm、残存モノマー量に至っては4ppmにまで除去されていた。

## 【0054】

この樹脂スラリーを遠心脱水し、脱揮機構を有する押出機でペレット化したところ最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存モノマー量は1ppm以下となった。引張強度を測定したところ、18.3MPaと高い値で維持できた。結果を表1に示す。

## 【0055】

## (実施例2)

工程(2)においてストリップング温度を157℃にした以外は実施例1と同様に実施した。樹脂スラリー中の残存溶媒量を測定したところ94ppm、残存モノマー量は8ppmとなった。

## 【0056】

この樹脂スラリーを遠心脱水し、脱揮機構を有する押出機でペレット化したところ最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存モノマー量は1ppm以下となった。引張強度を測定したところ、18.6MPaと高い値で維持できた。結果を併せて表1に示す。

## 【0057】

## (比較例1)

工程(2)においてストリップング温度を145℃にした以外は実施例1と同様に実施した。樹脂スラリー中の残存溶媒量を測定したところ380ppm、残存モノマー量は6ppmであった。

## 【0058】

この樹脂スラリーを遠心脱水し、脱揮機構を有する押出機でペレット化したところ最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存モノマー量は8ppmとなった。引張強度を測定したところ、18.3MPaであった。結果を併せて表1に示す。

## 【0059】

【表 1】

	ストリッピング 温度[°C]	脱水樹脂		最終乾燥樹脂製品 ペレット	引張強度 [MPa]
		残存溶剤量 [ppm]	残存モノマー量 [ppm]	残存モノマー量 [ppm]	
実施例 1	152	140	4	<1	18.4
実施例 2	157	94	8	<1	18.6
比較例 1	145	380	66	8	18.3

## 【図面の簡単な説明】

【0060】

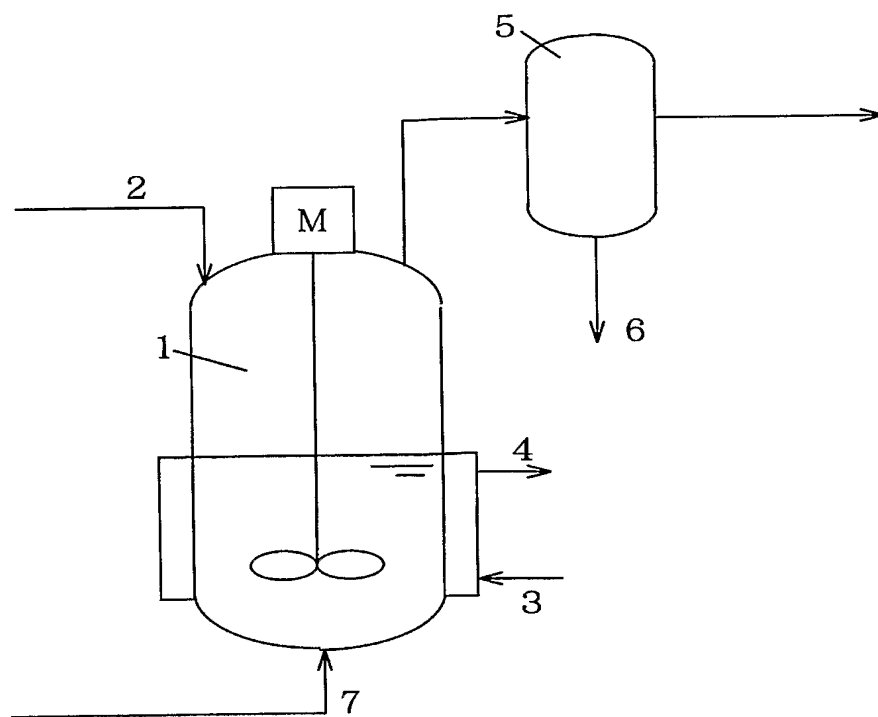
【図 1】 本発明の粉粒体化およびスチームストリッピングを行う耐圧攪拌装置の説明図である。

## 【符号の説明】

【0061】

- 1 耐圧攪拌槽
- 2 原料仕込みライン
- 3、4 ジャケット温水ライン
- 5 コンデンサ
- 6 溶媒回収ライン
- 7 蒸気吹き込みライン

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製品中の残存溶媒および残存モノマーを低減させたイソブチレン系重合体の樹脂粉粒体を提供する。

【解決手段】 イソブチレン系重合体溶液を、界面活性剤を介して水中に懸濁させながら溶媒を除去することによって樹脂スラリーを得たのち、150℃以上、180℃未満の温度にてスチームストリッピングすることによって品質劣化なく樹脂中の残存溶媒および残存スチレンを大幅に低減させた樹脂粉粒体を得る製造方法により達成できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 0 9 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 4 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

株式会社カネカ